

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000357

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0401799
Filing date: 23 February 2004 (23.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 April 2005 (25.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

carifa
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • W / 210502

REMISE DES BREVETS DATE 23 FEV 2004 LIEU 75.INPI PARIS 34 SP N° D'ENREGISTREMENT 0401799 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 23 FEV. 2004		<input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH 109, boulevard Haussmann 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B0593FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		BATSCAP Société Anonyme _____ _____ Odet 12 9 5 0 0 1 ERGUE-GABERIC FR FR	
Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		N° de télécopie (facultatif) <input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE 20 FEV 2004
LIEU 75 INPI PARIS 34 SP
N° D'ENREGISTREMENT 0401799
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	109, boulevard Haussmann
	Code postal et ville	75 010 18 PARIS
	Pays	FR
N° de téléphone (facultatif)		01.53.30.26.30.
N° de télécopie (facultatif)		01.53.30.26.39.
Adresse électronique (facultatif)		sueur@cabinet-sueur.fr
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR CPI 92-1232		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium, ainsi que le produit obtenu.

Les propriétés principales recherchées pour un matériau
5 destiné à être utilisé comme matière active de cathode dans une batterie au lithium sont une énergie spécifique (qui est le produit de la capacité par le potentiel moyen) élevée et une longue durée de vie en cyclage. Le matériau $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$, ($0,1 \leq \alpha \leq 0,25$), répond à ces critères et de nombreux
10 procédés de préparation sont décrits dans l'art antérieur.

Il est connu notamment de préparer $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ à partir de Li_2CO_3 et de V_2O_5 sous forme de poudre.

Hammou, et al. [Electrochim. Acta, 13 (1988) 1719] décrit un procédé pour la préparation de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ dans lequel
15 les réactifs réagissent à l'air pendant 6 h à 590°C . Cette température est cependant très proche de la température de fusion et il en résulte un frittage de la poudre qu'il est nécessaire de broyer avant de l'utiliser pour la préparation d'une électrode composite.

US-6,136,476 décrit un procédé dans lequel les réactifs
20 sont chauffés à une température inférieure à la température de fusion, de préférence entre 350°C et 550°C , après avoir mélangé les réactifs à l'aide de divers moyens en vue de réduire la dimension de particules et d'homogénéiser la
25 distribution de la taille des grains.

Chaloner-Gill, et al [J. Electrochem. Soc., 147, (10) 3575-3578 (2000)] décrit un procédé comportant une succession d'étapes, à savoir : broyage du mélange de réactifs, chauffage à l'air à 585°C pendant 16 h, refroidissement et
30 rebroyage, second chauffage à l'air à 585°C pendant 16 h, réaction avec Li_2S .

US-5,520,903 décrit un procédé consistant à broyer les réactifs en vue de le mélanger et de réduire la dimension des grains, à compresser pour former une poudre compacte,
35 puis à chauffer le mélange compressé à une température entre 580 et 585°C . Dans ce cas, le produit obtenu est un agglomérat de grains monocristallins soudés entre eux qu'il est nécessaire de broyer avant de l'utiliser comme matériau

d'électrode. Le broyage donne certes des grains libres, mais il provoque également la perte de la morphologie monocristalline en bâtonnets et des grains polycristallins écrasés sont obtenus.

5 FR-2 831 715 décrit un procédé consistant à mélanger les précurseurs en poudre dans des proportions stoechiométriques, dans des conditions qui donnent une densité inférieure à 1,5 et des dimensions de grains dans des fourchettes précises, à chauffer à une température entre 565°C et
10 585°C que l'on maintient pendant 30 min à 10 h, puis à désagglomérer la poudre obtenue.

De manière générale, les procédés précités pour la préparation de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ sont longs et, à cause du traitement thermique à haute température, les grains sont relativement
15 gros, ce qui est défavorable à leur utilisation comme matériau d'électrode positive pour batteries au lithium.

D'autres procédés, mettant en œuvre des précurseurs gélifiés, ont également été étudiés.

Par G. Pistoia, et al., [J. Electrochem. Soc., 137, 2365 (1990)], on connaît un procédé de préparation d'un
20 précurseur gélifié de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0,1 \leq \alpha \leq 0,25$), par dissolution de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ dans une solution aqueuse de LiOH et par chauffage à 50°C sous atmosphère d'azote. Le gel se forme après plusieurs dizaines d'heures.

25 Par Jinggang Xie, et al., [Mat. Letters., 57, 2682 (2003)], on connaît un procédé de préparation d'un gel de LiV_3O_8 par addition d'une poudre de $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ à un gel de V_2O_5 préparé au préalable par polycondensation d'acide vanadique. L'acide est lui même obtenu par passage d'une solution de
30 métavanadate de sodium, NaVO_3 , à travers une colonne échangeuse d'ion H^+/Na^+ . L'ensemble du processus comprend un grand nombre d'étapes qui se déroulent sur plusieurs dizaines d'heures, avec une utilisation de résine échangeuse d'ions qui est fastidieuse et onéreuse.

35 Les divers procédés de préparation d'oxyde de Li et de V à partir de précurseurs gélifiés comprennent de nombreuses étapes dont certaines sont fastidieuses. En outre, les pré-

curseurs utilisés sont souvent onéreux et leur utilisation est délicate, notamment en raison de leur toxicité.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé simple et rapide pour la préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$, ainsi que le produit obtenu par ledit procédé.

Le procédé selon la présente invention consiste à préparer un gel précurseur par réaction de peroxyde d'hydrogène avec $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ en milieu aqueux, en présence d'un précurseur de lithium, puis à soumettre ledit gel à un traitement thermique sous atmosphère oxydante à une température entre 260°C et 580°C .

Le précurseur de lithium peut être choisi parmi LiOH , H_2O , LiCl , LiNO_3 , ou un sel de lithium d'un acide carboxylique, choisi par exemple parmi l'acétylacétonate de lithium, l'acétate de lithium, le stéarate de lithium, le formiate de lithium, l'oxalate de lithium, le citrate de lithium, le lactate de lithium, le tartrate de lithium, le pyruvate de lithium. Parmi les sels d'acide carboxylique, les sels dont l'anion a une courte chaîne sont préférés, pour éviter les phénomènes de réduction de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ lors du traitement thermique.

Le précurseur de lithium est introduit sous forme de poudre ou sous forme de solution aqueuse dans le milieu réactionnel. Il peut être introduit dans la solution aqueuse de peroxyde en même temps que $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$. Il peut aussi être introduit dans la solution de peroxyde après l'addition de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$, c'est-à-dire au cours de la formation du gel, mais avant la fin de la gélification. Le début de formation du gel s'observe dès 3 min après l'addition de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ à la solution de peroxyde. Le gel est complètement formé après un mûrissement d'environ 30 min.

Le précurseur de lithium peut être un produit du commerce, utilisable sans broyage préliminaire.

La durée du traitement thermique est comprise entre environ 10 min et environ 10 heures. Si la durée est inférieure à 10 min, il reste de l'eau résiduelle dans le

composé final. Une durée de 10 heures est suffisante pour obtenir la taille maximale des grains de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$.

Les quantités respectives de précurseur de Li et de V_2O_5 dans le milieu réactionnel sont de préférence telles que :

- $0,16 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{Li}] < 0,55 \text{ mol.l}^{-1}$
- $0,22 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{V}_2\text{O}_5] < 0,75 \text{ mol.l}^{-1}$
- $1,15 < [\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}] < 1,5$

La concentration en peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel est comprise entre 10% et 50% en volume.

Lorsque le rapport $[\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}]$ est compris dans l'intervalle précité, on obtient un gel contenant uniquement LiV_3O_8 , alors qu'un excès de V_2O_5 ou de précurseur de Li donne un gel contenant en outre soit V_2O_5 , soit LiVO_3 . Des concentrations trop élevées en réactifs peuvent provoquer une effervescence, alors que des concentrations trop faibles donnent des précipités, et non pas des gels.

Le composé obtenu par le procédé de l'invention répond à la formule $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$, ($0,1 \leq \alpha \leq 0,25$) et il est constitué de grains en forme d'aiguilles présentant une répartition bimodale, les aiguilles d'un premier mode ayant une longueur L de 10 à 50 μm , les aiguilles d'un second mode ayant une longueur L de 1 à 10 μm . Si ℓ est la largeur des grains, L leur longueur et e leur épaisseur, ces dimensions sont telles que $4 < L/\ell < 100$ et $4 < L/e < 100$. Le procédé selon l'invention permet d'obtenir le composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ sous une forme pure. L'analyse par diffraction des rayons X confirme l'absence de traces d'impuretés, notamment de V_2O_5 .

Un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ selon la présente invention peut être avantageusement utilisé comme matière active pour l'électrode positive d'une batterie rechargeable, qui constitue un autre objet de la présente invention.

Dans un mode de réalisation particulier, une électrode positive selon la présente invention est constituée par un matériau composite qui contient :

- un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ obtenu par le procédé de la présente invention, comme matière active,
- un matériau conférant une conduction électronique

- un liant conférant une tenue mécanique
- éventuellement un composé conférant une conduction ionique.

La teneur en matière active du matériau composite de l'électrode positive est comprise de préférence entre 40 et 90% en masse, plus particulièrement entre 80 et 90% en masse. La teneur en matériau conférant une conduction électronique est comprise de préférence entre 5 et 20% en masse, plus particulièrement entre 10 et 15% en masse. La teneur en liant est comprise de préférence entre 5 et 15 % en masse. La teneur en composé conférant une conduction ionique est de préférence inférieure à 15% en masse. Elle peut être nulle.

Le liant du matériau composite de l'électrode positive peut être constitué par un polymère non solvatant. Le polymère non solvatant peut être choisi parmi les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène, les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène, les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène, les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone, les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile et les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile. Le poly(fluorure de vinylidène) est particulièrement préféré. Le polymère non solvatant peut porter des fonctions ioniques. A titre d'exemple d'un tel polymère, on peut citer les sels de polyperfluoroéther sulfonate, dont certains sont commercialisés sous la dénomination Nafion[®], et les sels de polystyrène sulfonate.

Le liant du matériau composite de l'électrode positive peut en outre être un polymère solvatant. Il peut être choisi par exemple parmi les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine ; et les réseaux obtenus par polycondensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables.

Le liant du matériau composite de l'électrode positive peut en outre être un mélange de polymère solvatant et de polymère non solvatant.

Un ou plusieurs composés polaires aprotiques peuvent être ajouté au matériau composite constituant l'électrode positive. Ces composés peuvent être choisis parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

Le composé conférant des propriétés de conduction électronique au matériau constituant l'électrode positive est de préférence un noir de carbone qui ne catalyse pas l'oxydation de l'électrolyte à potentiel élevé. De nombreux noirs de carbone du commerce répondent à cette condition. On peut citer en particulier le composé Ensagri Super S® commercialisé par la société Chemetals.

Le composé conférant une conduction ionique au matériau constituant l'électrode positive est de préférence un sel de lithium, choisi avantageusement parmi LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiR_fSO_3 , LiCH_3SO_3 , les bisperfluoroalkyl sulfonimides de lithium, les bis- ou les trisperfluorosulfonylméthides de lithium.

Une électrode positive composite selon l'invention peut être élaborée en mélangeant la matière active et le noir de carbone dans une solution du liant dans un solvant approprié, en épandant le mélange obtenu sur un disque métallique servant de collecteur (par exemple un disque d'aluminium), puis en évaporant le solvant. Le solvant est choisi en fonction du liant utilisé.

Une électrode positive selon l'invention peut aussi être élaborée par extrusion d'un mélange de ses constituants.

Une électrode ainsi constituée peut être utilisée dans une batterie comprenant une électrode positive et une électrode négative séparée par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant. Le fonctionnement d'une telle batterie est assuré par la circulation réversible d'ions lithium dans l'électrolyte entre les

électrodes. L'un des objets de la présente invention est une batterie dans laquelle l'électrolyte comprend un sel de lithium en solution dans un solvant, caractérisée en ce qu'elle comprend une électrode positive contenant comme
5 matière active le composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ préparé selon le procédé de la présente invention. Lors de l'assemblage de la batterie, on utilise pour constituer l'électrode positive, un oxyde $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0,1 \leq \alpha \leq 0,25$), la batterie ainsi constituée se trouvant à l'état chargé.

10 Dans une batterie selon l'invention, l'électrolyte comprend au moins un sel de lithium en solution dans un solvant. Comme exemple de sel, on peut citer LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiR}_\text{F}\text{SO}_3$, LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2)_3$ et $\text{LiCF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2)_2$, R_F représentant un groupe perfluoroalkyle ayant
15 de 1 à 8 atomes de carbone ou un atome de fluor.

Le solvant de l'électrolyte peut être constitué par un ou plusieurs composés polaires aprotiques choisis parmi les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones
20 linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles. Le solvant est constitué de préférence par au moins deux carbonates choisis parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle et le carbonate de méthyle et d'éthyle.

25 Le solvant de l'électrolyte peut en outre être un polymère solvatant. Comme exemples de polymères solvatants, on peut citer les polyéthers de structure linéaire, peigne ou à blocs, formant ou non un réseau, à base de poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères contenant le motif oxyde
30 d'éthylène ou oxydé de propylène ou allylglycidyléther ; les polyphosphazènes ; les réseaux réticulés à base de polyéthylène glycol réticulé par des isocyanates ; les copolymères d'oxyéthylène et d'épichlorhydrine tels que décrits dans FR-9712952 ; et les réseaux obtenus par poly-
35 condensation et portant des groupements qui permettent l'incorporation de groupements réticulables. On peut également citer les copolymères à blocs dans lesquels certains blocs portent des fonctions qui ont des propriétés rédox.

Le solvant de l'électrolyte peut en outre être un mélange d'un composé liquide aprotique polaire choisi parmi les composés polaires aprotiques cités ci-dessus et d'un polymère solvatant. Il peut comprendre de 2 à 98% en volume
5 de solvant liquide, suivant que l'on souhaite un électrolyte plastifié avec une faible teneur en composé aprotique polaire, ou un électrolyte gélifié avec une teneur élevée en composé aprotique polaire. Lorsque le solvant polymère de l'électrolyte porte des fonctions ioniques, le sel de
10 lithium est facultatif.

Le solvant de l'électrolyte peut aussi être un mélange d'un composé polaire aprotique tel que défini ci-dessus ou d'un polymère solvatant tel que défini ci-dessus, et d'un polymère polaire non solvatant comprenant des unités conte-
15 nant au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène, l'azote et le fluor. Un tel polymère non solvatant peut être choisi parmi les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile, les homopolymères et les copolymères de fluorovinylidène, et les homopolymères et les copolymères de
20 N-vinylpyrrolidone. Le polymère non solvatant peut en outre être un polymère portant des substituants ioniques, et notamment un sel de polyperfluoroéther sulfonate (tel qu'un Nafion® précité par exemple) ou un sel de polystyrène sulfonate.

25 Dans un autre mode de réalisation, l'électrolyte de la batterie de la présente invention peut être un solide conducteur inorganique, choisi parmi les composés désignés habituellement par Lisicon, c'est-à-dire des solutions solides $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{Y} = \text{P}$ ou As ou
30 V), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{AO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{A} = \text{Mo}$ ou S), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-LiZO}_2$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{Z} = \text{Al}$ ou Ga ou Cr), $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{BXO}_4$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge ou Ti ; $\text{B} = \text{Ca}$ ou Zn), $\text{LiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{LiF-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ou $\text{LiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PON}$.

35 Bien entendu, l'électrolyte d'une batterie de la présente invention peut contenir en outre les additifs utilisés de manière classique dans ce type de matériau, et notamment un plastifiant, une charge, d'autres sels, etc.

L'électrode négative de la batterie peut être constituée par du lithium métallique ou un alliage de lithium qui peut être choisi parmi les alliages β -LiAl, γ -LiAl, Li-Pb (par exemple Li_7Pb_2), Li-Cd-Pb, Li-Sn, Li-Sn-Cd, 5 Li-Sn dans différentes matrices, notamment des matrices oxygénées ou des matrices métalliques (par exemple Cu, Ni, Fe, Fe-C), Li-Al-Mn.

L'électrode négative de la batterie peut en outre être constituée par un matériau composite comprenant un liant et 10 un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium à bas potentiel rédox (désigné ci-après par matériau d'insertion), ledit matériau composite étant lithié au cours d'une étape préliminaire. Le matériau d'insertion peut être choisi parmi les matériaux carbonés, naturels ou de 15 synthèse. Ces matériaux carbonés peuvent être par exemple un coke de pétrole, un graphite, un whisker de graphite, une fibre de carbone, un méso carbone micro grains, (désigné usuellement par meso carbon micro bead), un coke de brai (désigné usuellement par pitch coke), un coke aiguille 20 (désigné usuellement par needle coke). Le matériau d'insertion peut en outre être choisi parmi les oxydes tels que par exemple Li_xMoO_2 , Li_xWO_2 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xTiO_2 ou parmi les sulfures tels que par exemple $\text{Li}_9\text{Mo}_6\text{S}_6$ et LiTiS_2 ou parmi les oxysulfures. On peut également utiliser des 25 composés permettant de stocker réversiblement le lithium à bas potentiel, tels que des vanadates amorphes (par exemple Li_xNiVO_4), les nitrures (par exemple $\text{Li}_{2,6-x}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, $\text{Li}_{2+x}\text{FeN}_2$, $\text{Li}_{7+x}\text{MnN}_4$), les phosphures (par exemple $\text{Li}_{9-x}\text{VP}_4$), les arséniures (par exemple $\text{Li}_{9-x}\text{VAs}_4$) et les oxydes à 30 décomposition réversible (par exemple CoO, CuO, Cu_2O). Le liant est un liant organique stable électrochimiquement dans le domaine de fonctionnement de l'électrode négative. A titre d'exemple, on peut citer les homopolymères du fluorure de polyvinylidène ou un copolymère éthylène propylène diène. Un 35 poly(fluorure de polyvinylidène) est particulièrement préféré. Une électrode composite négative peut être élaborée en introduisant le composé carboné dans une solution du liant dans un solvant polaire aprotique, en épandant le mélange

obtenu sur un disque de cuivre servant de collecteur, puis en évaporant le solvant à chaud sous atmosphère d'azote.

Une batterie selon l'invention comprenant un électrolyte solide peut se présenter sous la forme d'une succession de couches constituées respectivement par le matériau de l'électrode positive selon l'invention et son collecteur de courant, l'électrolyte solide, et l'électrode négative et éventuellement son collecteur de courant.

Une batterie selon l'invention comprenant un électrolyte liquide peut également se présenter sous forme d'une succession de couches constituées respectivement par le matériau de l'électrode positive selon l'invention et son collecteur de courant, un séparateur imbibé par l'électrolyte liquide, et le matériau constituant l'électrode négative et éventuellement son collecteur de courant.

La présente invention est illustrée plus en détail par les exemples donnés ci-après auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

20 Préparation de $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ à partir de $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$

On a préparé un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ en ajoutant $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ en poudre à 25 ml d'une solution aqueuse de H_2O_2 à 30% dans un becher de 1 l sous agitation magnétique.

Plusieurs échantillons ont été préparés en faisant varier, lors de l'étape de préparation du précurseur gélifié, le moment de l'addition de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$, de $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$, ainsi que la concentration de la solution de V_2O_5 [V_2O_5] en mol.l^{-1} . Les conditions particulières des différents essais sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	$[\text{V}_2\text{O}_5]$ mol/l	$[\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}]$ mol/l	Addition de V_2O_5 après	Addition du sel de Li après	précurseur gélifié obtenu
1a	0,75	0,55	0 min	0 min	Gel LiV_3O_8
1a'	0,75	0,55	1 min	0 min	Gel LiV_3O_8
1a''	0,22	0,16	0 min	1 min	Gel LiV_3O_8
1b	0,22	0,16	0 min	3 min	Gel LiV_3O_8 + gel $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$
1c	0,22	0,16	0 min	20 min	Gel LiV_3O_8 + gel $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

L'échantillon 1b correspond à une addition de $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ à un gel en cours de formation. L'échantillon 1c correspond à une addition de $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ à un gel déjà formé.

Pour chaque échantillon de gel obtenu, le traitement
5 thermique a consisté à effectuer un chauffage à l'air à 580°C pendant 10 heures. La figure 1 représente une micrographie obtenue avec un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 6400F de l'échantillon 1b après recuit. Il montre que le produit obtenu est constitué d'aiguilles dont
10 les dimensions ont une répartition bimodale.

Exemple 2

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 1, pour préparer trois échantillons en remplaçant $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ respectivement par LiCl (échantillon 2a), LiNO_3 (échantillon
15 2b) et l'acétate de Li (échantillon 2c).

On a utilisé une solution aqueuse à 30% en volume de peroxyde contenant $0,22 \text{ mol.l}^{-1}$ de V_2O_5 , puis on a ajouté le sel de lithium après 3 min. Dans chaque cas, on a obtenu un gel de LiV_3O_8 après environ 30 min.

20 A chaque échantillon de précurseur gélifié, on a appliqué un traitement thermique similaire à celui de l'exemple 1.

Exemple 3

Les composés LiV_3O_8 obtenus après traitement thermique
25 dans les exemples 1 et 2 ont été utilisés comme matière active d'électrode positive et leurs performances ont été testées en batterie swagelok de laboratoire du type : $\text{Li}/$ électrolyte liquide ($\text{EC} + \text{DMC} + \text{LiPF}_6$) / ($\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ + carbone + liant), fonctionnant à température ambiante.

30 Les résultats obtenus pour les différents échantillons sont indiqués sur la figure 2.

La courbe 1c du produit Jinggang Xie, avec addition tardive de précurseur de lithium à un gel déjà formé, montre les moins bons résultats. La capacité du produit
35 reste constante au cours des cycles, mais elle reste à un niveau faible, de l'ordre de 130 mAh/g .

La courbe 2a correspond à un composé obtenu par le procédé de l'invention qui n'est pas stable en cyclage.

Pour les courbes 1a, 1b, 2a, et 2b obtenues à partir de composés préparés selon le procédé proposé, on note que les
5 capacités délivrées sont similaires et de l'ordre de 180 mAh/g à un régime de décharge et de charge de 1 Li/2,5h et 1 Li/5h respectivement entre 3,7 V et 2 V. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par la technique Pistoia (courbe 3).

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un gel précurseur par réaction de peroxyde d'hydrogène avec $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ en milieu aqueux, en présence d'un précurseur de lithium, puis à soumettre ledit gel à un traitement thermique sous atmosphère oxydante à une température entre 260°C et 580°C .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est choisi parmi LiOH , H_2O , LiCl , LiNO_3 , ou un sel de lithium d'un acide carboxylique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le sel de lithium d'acide carboxylique est choisi parmi l'acétylacétonate de lithium, l'acétate de lithium, le stéarate de lithium, le formiate de lithium et l'oxalate de lithium.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est introduit sous forme de poudre dans le milieu réactionnel.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est introduit dans la solution aqueuse en même temps que $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de lithium est introduit dans le milieu réactionnel après l'addition de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$, avant la fin de la gélification.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée du traitement thermique est comprise entre 10 min et 10 heures.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les quantités respectives de précurseur de Li et de $\text{V}_2\text{O}_5-\alpha$ dans le milieu réactionnel sont de préférence telles que :
 - $0,16 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{Li}] < 0,55 \text{ mol.l}^{-1}$
 - $0,22 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{V}_2\text{O}_5] < 0,75 \text{ mol.l}^{-1}$
 - $1,15 < [\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}] < 1,5$.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel est comprise entre 10% et 50% en volume.

10. Composé de formule $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$, ($0,1 < \alpha < 0,25$) constitué de grains en forme d'aiguilles qui présentent une répartition bimodale et qui ont une largeur ℓ , une longueur L et une épaisseur e telles que :

- 5 - les aiguilles d'un premier mode ont une longueur L de 10 à 50 μm ,
- les aiguilles d'un second mode ont une longueur L de 1 à 10 μm ,
- $4 < L/\ell < 100$ et $4 < L/e < 100$.

10 11. Electrode positive pour batterie au lithium, caractérisée en ce qu'elle contient comme matière active un composé $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ selon la revendication 10.

12. Electrode positive selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle contient en outre :

- 15 * un liant conférant une tenue mécanique
- * un matériau conférant une conduction électronique
- * éventuellement un composé conférant une conduction ionique.

13. Electrode positive selon la revendication 12, caractérisée en ce que :

- 20 - la teneur en matière active est comprise entre 40 et 90 % en masse ;
- la teneur en liant est de 5 à 15 % en masse ;
- la teneur en matériau conférant une conduction
- 25 électronique est de 5 à 20% en masse ;
- la teneur en composé conférant une conduction ionique est inférieure à 15 % en masse.

14. Electrode composite positive selon la revendication 12, caractérisée en ce que le matériau conférant

30 une conduction électronique est un noir de carbone.

15. Electrode selon la revendication 12, caractérisé en ce que le liant est constitué par un polymère non solvatant, un polymère solvatant, ou un mélange des deux.

16. Electrode selon la revendication 15, caractérisée

35 en ce que le liant contient en outre un composé polaire aprotique.

17. Electrode selon la revendication 12, caractérisée en ce que le composé conférant une conduction ionique est un

sel de lithium, choisi parmi LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiR_FSO_3 , LiCH_3SO_3 , les bisperfluoroalkyl sulfonimides de lithium, les bis- et les trisperfluorosulfonylméthides de lithium.

- 5 18. Batterie comprenant une électrode positive et une électrode négative séparée par un électrolyte comprenant un sel de lithium en solution dans un solvant, caractérisée en ce que l'électrode positive est une électrode selon l'une des revendications 11 à 17.

1 / 1

Fig. 1

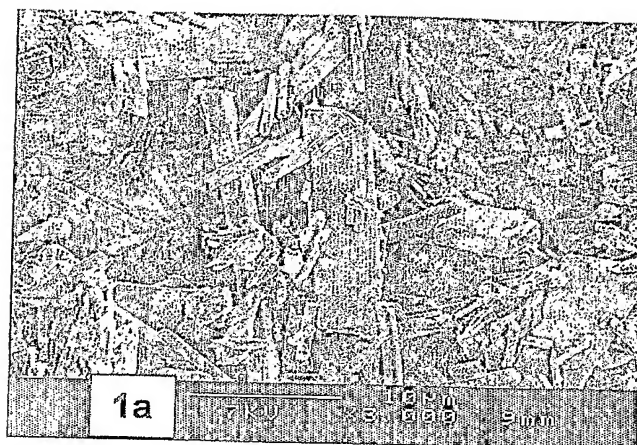
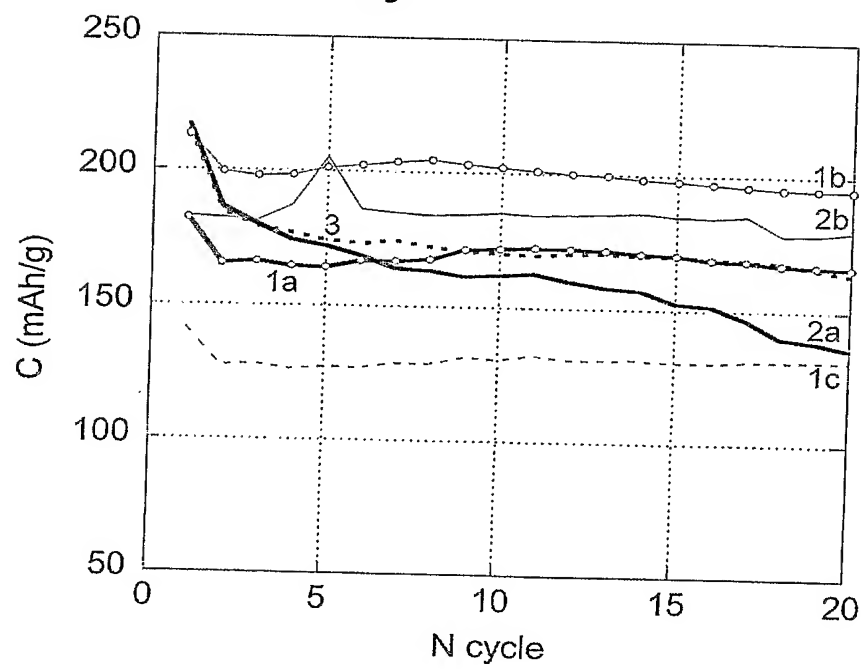


Fig. 2



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0593FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0601799	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : BATSCAP Odet 29500 ERGUE-GABERIC CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3, rue Michel Ange 75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GUYOMARD	
Prénoms		Dominique	
Adresse	Rue	3, rue de la Motte	
	Code postal et ville	44880	SAUTRON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DUBARRY	
Prénoms		Matthieu	
Adresse	Rue	46, Quai Magellan	
	Code postal et ville	44000	NANTES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GAUBICHER	
Prénoms		Joël	
Adresse	Rue	56, rue du Maine	
	Code postal et ville	44000	NANTES
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 19/02/2004 Yvette SUEUR CPI 92-1232			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

 26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

 DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..
 (Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0593FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0401799	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de préparation d'un oxyde de lithium et de vanadium.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : BATSCAP Odet 29500 ERGUE-GABERIC CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3, rue Michel Ange 75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DESCHAMPS	
Prénoms		Marc	
Adresse	Rue	14, allée Louis Feunten	
	Code postal et ville	29000	QUIMPER
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 19/02/2004 Yvette SUEUR CPI 92-1232			

